

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-76762

(43)公開日 平成5年(1993)3月30日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/84		A 8017-4G		
B 0 1 D 53/36	1 0 2	B 9042-4D		
B 0 1 J 23/34		A 8017-4G		
23/76		A 8017-4G		
23/78		A 8017-4G		

審査請求 未請求 請求項の数1(全12頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-315589

(22)出願日 平成3年(1991)9月21日

(71)出願人 000174541

堺化学工業株式会社

大阪府堺市戎之町西1丁目1番23号

(72)発明者 仲辻 忠夫

大阪府堺市戎島町5丁目1番地 堺化学工業  
株式会社中央研究所内

(72)発明者 奥野 雅雄

大阪府堺市戎島町5丁目1番地 堺化学工業  
株式会社中央研究所内

(72)発明者 吉本 雅文

大阪府堺市戎島町5丁目1番地 堺化学工業  
株式会社中央研究所内

(54)【発明の名称】 窒素酸化物接触還元用触媒

(57)【要約】

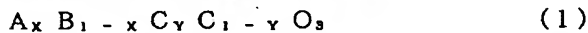
【構成】下記(1)式で表されるペロブスカイト型複合酸化物が固体酸担体に担持されてなる。

 $A_x B_{1-x} C_y C_{1-y} O_3$  (1)(式中、AはLaまたはCe、BはBa、Sr、Ca、Mg、Pb、ZnまたはAg、CはMn又はCo、CrはFe、Ni、Cr、Cu、V、Mo、W、Ti、Zr、Nb、Pd、Rh、RuまたはPtであり、また $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ である。)

【効果】工場、自動車などから排出される排ガスの中に含まれる有害な窒素酸化物、COおよび炭化水素を広いA/Fの範囲において効率良く浄化することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記(1)式で表されるペロブスカイト型複合酸化物が固体酸担体に担持されてなることを特徴とする排ガス中の窒素酸化物、炭化水素化合物及び一酸化炭素を同時に除去するための触媒。

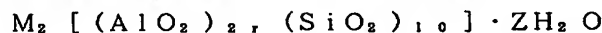


(式中、AはLaまたはCe、BはBa、Sr、Ca、Mg、Pb、Zn又はAg、CはMn又はCo、CはFe、Ni、Cr、Cu、V、Mo、W、Ti、Zr、Nb、Pd、Rh、Ru又はPtであり、また $0 \leq X \leq 1$ 、 $0 \leq Y \leq 1$ である。)

## 【発明の詳細な説明】

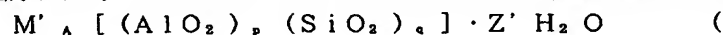
【産業上の利用分野】本発明は窒素酸化物接触還元用触媒に係わり、詳しくは工場、自動車などから排出される排ガスの中に含まれる有害な窒素酸化物、炭化水素及び一酸化炭素を同時に除去する際に使用する三元触媒に関する。

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】排ガス中の $NO_x$ 、HC及びCOなどの有害成分を同時に除去する反応は $NO_x$ を $N_2$ に還元する反応とHC及びCOを二酸化炭素と水に酸化する反応が同時に進行する反応であるため、排ガス中に含まれる酸素、 $NO_x$ などの酸化性成分とHC、COなどの還元性成分の量比が極めて重要となるので、理論空燃比に近い条件で排ガス処理が行われている。しかし、理論空燃比での運転は燃費の悪化の一因となり、ウインドーの広い触媒の開発が望まれてきた。従来三元触媒成分として、白金-ロジウム、パラジウム-ロジウム、白金-パラジウム-ロジウム触媒が高い活性を示し、アルミナに白金-ロジウムを担持した触媒が実用化されている。また、これらの貴金属触媒は高価であるためこれに代わる触媒としてペロブスカイト型複合酸化物あるいはこれらにパラジウムを含有させる触媒などが提案されてきた。しかし、これらの触媒のいずれもが理論空燃比あるいはその近辺比でのみ高い活性を示した。(ウインドウの幅が狭い)そのため燃費を犠牲にすることなく幅の広いウインドウを有する触媒の開発が望まれてきた。本発明は、以上の事情に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、幅の広いウインドウを有する三元触媒、言い換えれば理論空燃比\*



(3)

(ただし、式中、Mはアルカリ金属イオン、rはゼオラ※ ※イットの合成条件により変動する値である。)



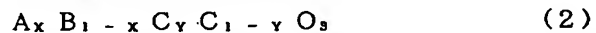
4)

(ただし、式中、イオンM'はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン又は水素イオン、 $nA=p$  (nは、イオンMの価数である)、 $q/p \geq 5$ である。)

(ii) 酸化物系固体酸担体としては、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $TiO_2/SO_4^{2-}$ 、 $ZrO_2$ 、 $ZrO_2/SO_4^{2-}$ 等の単一金属酸化物や、 $SiO_2/Al_2O_3$ 、 $TiO_2/Al_2O_3$ 、 $TiO_2/ZrO_2$ 等の複

\*からのずれが大きい排ガス条件下においても有効に機能する三元触媒を提供することにある。

【課題を解決するための手段】本発明に係る炭化水素及び/又は含酸素化合物を還元剤として使用する窒素酸化物接触還元用触媒は、下記(2)式で表されるペロブスカイト型複合酸化物が、ゼオライト、結晶性珪酸磷酸アルミニウム(SAPO)、結晶性磷酸アルミニウム(ALPO)、結晶性磷酸金属アルミニウム(MAPO)、アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカ-アルミナ等の固体酸担体に担持されてなる。



(式中、AはLa又はCe、BはBa、Sr、Ca、Mg、Pb、Zn又はAg、CはMn又はCo、CはFe、Ni、Cr、Cu、V、Mo、W、Ti、Zr、Nb、Pd、Rh、RuまたはPtであり、また $0 \leq X \leq 1$ 、 $0 \leq Y \leq 1$ である。)本発明における固体酸担体とは、使用される温度領域において固体酸性を示す担体をいう。固体酸性の確認は、アンモニアを用いた昇温脱離法、あるいはアンモニア又はピリジンを用いたin situ FTIR法によりなされる。固体酸担体としては、次に示すゼオライト系固体酸担体や酸化物系固体酸担体などがある。

(i) ゼオライト系固体酸担体は、Na-モルデナイト、Na-ZSM-5、Na-USY (USY: ウルトラステイブルY型ゼオライト)等の耐熱性に優れるゼオライトを硫酸アンモニウム等のアンモニウム塩の水溶液又は硫酸等の酸で処理して、ゼオライト中のアルカリ金属の一部又は全部をアンモニウムイオン( $NH_4^+$ )又は水素イオン( $H^+$ )にイオン交換することにより得られる。 $NH_4^+$ でイオン交換する方法による場合は、最後に焼成処理を必要とする。ゼオライト系固体酸担体としては、例えば下記(3)式で表されるモルデナイト型ゼオライトを酸処理して得られる酸型モルデナイトであって、 $SiO_2/Al_2O_3$ のモル比が13~20であり、且つ、 $SiO_2/Al_2O_3$ のモル比が25~200である酸型モルデナイトや、下記(4)式で表されるゼオライト中のイオンMの一部又は全部を $Ti^{4+}$ 、 $Zr^{4+}$ 又は $Sn^{4+}$ でイオン交換して得られるゼオライトが挙げられる。

、 $TiO_2/Al_2O_3$ 、 $TiO_2/ZrO_2$ 等の複合酸化物等が挙げられる。これらの中では、耐熱性の点で、 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $SiO_2/Al_2O_3$ が好ましい。

(iii) 固体酸担体の他の例としては、ゼオライト類似の多孔構造又は層状構造を有する一種の結晶性磷酸ア

ルミニウム (ALPO) や、その近縁物質である結晶性珪酸リン酸アルミニウム (SAPO)、ALPOのリン又はリン-アルミニウムの一部をチタン、鉄、マグネシウム、亜鉛、マンガン、コバルト等の金属で置換した結晶性リン酸金属アルミニウム (MAPO) などが挙げられる。ALPOタイプのリン酸塩は、上記のリン酸源及び金属源と、シリカ、シリカゾル、珪酸ソーダなどの中から選ばれた所望の組合せに、アミン、第四級アンモニウム等のいわゆるテンプレートと混合した原料から、ゼオライトを合成する場合と類似した条件下で水熱合成法により調整することが出来る。ゼオライトを合成する場合との主な相違点は、一般により高温 (概ね150℃以上) でpH酸性領域で合成されることである。ALPOタイプのリン酸塩の組成は、一般に  $Al_2O_3 \cdot (0.8 \sim 1.2) \cdot P_2O_5 \cdot nH_2O$  で表される。また、SAPO又はMAPOの場合においては、置換するシリカ及び金属の最大量は、アルミニウム及びリンの総量の約1/10程度であるが、本発明においては、必ずしもこの組成範囲に入っていないもの、すなわち非晶質を含んでいるものを使用してもよい。水熱合成法により得られるALPOタイプのリン酸塩を担体として使用する場合は、一般に、水洗、乾燥した後、空気中で焼成して残存しているテンプレートを焼却除去したものが使用される。本発明に係る触媒は、例えば次に示す(1)、(2)又は(3)の方法により調整することができる。

(1) 固体酸担体を分散させたスラリー中に、La、Ce、Ba、Sr、Ca、Mg、Pb、Zn、Ag、Mn、Co、Fe、Ni、Cr、Cu、V、Mo、W、Ti、Zr、Nb、Pd、Rh、Ru又はPtの硝酸塩等の水溶性塩や、これらのアルコキシドにアルコール溶液を投入し、これらを中和あるいは加水分解させる方法などによって、固体酸担体にこれらの複合金属種の水酸化物等のペロブスカイト化合物前駆体を担持させる。次いで、濾過、水洗、リバルブを繰り返し行った後、乾燥し、焼成する。

(2) 固体酸担体と、別途調整したペロブスカイト化合物とを、遊星ミルなどによって十分に湿式粉碎混合する。

(3) 固体酸担体の水溶性塩又は水酸化物等の前駆体と、La、Ce、Ba、Sr、Ca、Mg、Pb、Zn、Ag、Mn、Co、Fe、Ni、Cr、Cu、V、Mo、W、Ti、Zr、Nb、Pd、Rh、Ru又はPtの硝酸塩等の水溶性塩や、これらのアルコキシドのアルコール溶液とを均質に混合した溶液を、中和又は加水分解させる方法などによって沈澱物を生成させる。次いで、この沈澱物を濾過、水洗、リバルブを繰り返し行った後、乾燥し、焼成する。以上の方法において、ペロブスカイト化合物の生成温度は低い方が好ましい。その理由は、その生成温度が低いほど、大きな比表面積を有するペロブスカイト化合物が得られ、固体酸担体と、ペロ

ブスカイト化合物を構成する元素との反応により固体酸担体の固体酸性が変質したり、ペロブスカイト化合物の生成量の低下により触媒の活性が低下したりすることを回避することができるからである。したがって、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$  などのようにペロブスカイト化合物を構成する元素との反応性が高い固体酸担体を用いる場合にあっては、固体酸担体を構成する元素とペロブスカイト化合物を構成する元素との均質性を高める(3)の方法は好ましくない。一般には、(1)の方法が好ましいが、(2)の方法によってもかなり高い活性を示す触媒を得ることができる。ペロブスカイト化合物の好適な担持量は、このペロブスカイト化合物と固体酸担体との総重量に対して、1.0~50重量%である。50重量%を越えると、増量に応じた添加効果が得られないばかりでなく酸素が共存する反応系においては酸素による炭化水素や一酸化炭素の浄化率が高くなるものの $NO_x$ の浄化率が大きく低下する。一方、1.0重量%未満では $NO$ 、炭化水素、 $CO$ のいずれの浄化率をも充分向上させることができない。本発明に係る触媒は、従来公知の成形方法によりハニカム状、球状等の種々の形状に成形することができる。この成形の際に、成形助剤、成形体補強体、無機繊維、有機バインダーなどを適宜配合してもよい。また、予め成形された基材上にウォッシュコート法などにより、被覆担持させることもできる。その他、従来公知の触媒調整法によることもできる。本発明に係る触媒が窒素酸化物、炭化水素及び一酸化炭素に対して浄化活性を示す最適な温度は、触媒種により異なるが、通常100~800℃であり、この温度領域においては、空間速度(SV)500~100,000程度で排ガスを通流させることが好ましい。なお、より好適な使用温度領域は200~800℃である。また本発明に係る触媒が有効に機能する空燃比(A/F)は、14.0~60であり、好ましくは14.0~40、より好ましくは14.0~30である。

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

#### (1) 触媒の調整

##### 実施例1

La( $NO_3$ )<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、Mn(Ac)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O(Ac:CH<sub>3</sub>COOH、以下も同じ)、Sr( $NO_3$ )<sub>2</sub>、Co( $NO_3$ )<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oを、各々101.05g、28.60g、74.08g、135.83g秤量し、500mlの水に溶かした。この溶液に、十分に攪拌しながら121g/lのNaOH水溶液を加えて、pHを10とした。中和反応終了後、18時間攪拌を続け熟成を行った。その後、濾過、水洗、リバルブを、濾過水の導電率がリバルブ用水とほぼ同じになるまで繰り返した。得られた濾過ケーキを120℃で18時

5

間乾燥し、次いで700℃で3時間焼成した。得られた焼成物のXRDを求めた結果、ペロブスカイト結晶相が生成していることが判った。また、この焼成物のBET法による比表面積(以下の比表面積も同法による)は、 $23.7 \text{ m}^2/\text{g}$ であった( $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ )。このようにして得たペロブスカイト化合物30gと、硫酸法酸化チタン工程により得たメタチタン酸( $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )を600℃で3時間焼成して得た活性酸化チタン(比表面積: $104.2 \text{ m}^2/\text{g}$ )100gとの混合物に、水100gを加え、遊星ミルにて30分間粉碎混合し、更に水で粘度調整してウォッシュコート用スラリーを得た。このスラリーを1.25mmピッチのコージュライト社製のハニカムに塗布して触媒を担持させ、試作サンプル(A-1)を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.116gであった。

#### 実施例2

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ とを、各々89.5g、50.66g秤量し、次いで、実施例1と同様の方法にて、ペロブスカイト化合物( $\text{LaMnO}_3$ )を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、 $29.1 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。このようにして得たペロブスカイト化合物30gと、住友化学社製のγ-アルミナ100gとの混合物に、水100g加えてスラリーを得、次いで実施例1と同様のハニカムに塗布して触媒を担持させ、1.25mmピッチのハニカム形状の試作サンプル(A-2)を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.094gであった。

#### 実施例3

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を、各々71.60g、13.69g、50.66g秤量して混合し、次いで、800℃で3時間焼成したこと以外は実施例1と同様の方法にて、ペロブスカイト化合物( $\text{La}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{MnO}_3$ )を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、 $23.7 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。このようにして得たペロブスカイト化合物30gと、住友化学社製のγ-アルミナ100gとの混合物に、水100g加えてスラリーを得、次いで実施例1と同様のハニカムに塗布して触媒を担持させ、1.25mmピッチのハニカム形状の試作サンプル(A-3)を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.117gであった。

#### 実施例4

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を、各々88.07g、59.19g秤量して混合し、次いで、800℃で3時間焼成したこと以外は実施例1と同様の方法にて、ペロブスカイト化合物( $\text{LaCoO}_3$ )を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、 $17.47 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。このようにして得た

6

ペロブスカイト化合物30gと、日本化学社製のH形モルデナイト(HM-23)100gとの混合物に、水100g加えてスラリーを得、次いで実施例1と同様のハニカムに塗布して触媒を担持させ、1.25mmピッチのハニカム形状の試作サンプル(A-4)を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.113gであった。

#### 実施例5

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を、各々70.65g、10.63g、59.19g秤量し、次いで実施例1と同様の方法にて、ペロブスカイト化合物( $\text{Co}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{CoO}_3$ )を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、 $23.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。このようにして得たペロブスカイト化合物30gと、日本化学社製のH形モルデナイト(商品名「HM-23」)100gとの混合物に、水100g加えてスラリーを得、次いで実施例1と同様のハニカムに塗布して触媒を担持させ、1.25mmピッチハニカム形状の試作サンプル(A-5)を得た。このときのスラリーの塗布量はハニカム1cc当たり0.130gであった。

#### 実施例6

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{TiCl}_4$ 水溶液( $\text{Ti}$ として14.82g/100ml濃度の水溶液)を、各々90.84g、25.71g、339.0ml秤量し、次いで、実施例1と同様の方法にて、ペロブスカイト化合物( $\text{LaMn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ )を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、 $25.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。このようにして得たペロブスカイト化合物10gと、日本アロジル社製のシリカーアルミナ(商品名「COK-84」)100gとの混合物に、水100g加えてスラリーを得、次いで実施例1と同様のハニカムに塗布して触媒を担持させ、1.25mmピッチのハニカム形状の試作サンプル(A-6)を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.098gであった。

#### 実施例7

<ペロブスカイト化合物の調製>白水化学工業社製 $\text{La}$ エトキシドのエタノール溶液( $\text{La}_2\text{O}_3$ として73g/l濃度の溶液)、同社製の $\text{Ba}$ エトキシドのエタノール溶液( $\text{BaO}$ として79g/l濃度の溶液)、同社製 $\text{Ni}$ エトキシドのエタノール溶液( $\text{NiO}$ として67g/l濃度の溶液)、 $\text{Co}$ エトキシドのエタノール溶液( $\text{CoO}$ として91g/l濃度の溶液)を、各々100.0ml、21.74ml、49.95ml、9.22ml秤量して混合し、充分攪拌しながら1重量%のアンモニア水溶液を徐々に滴下し加水分解させた。次いで、これを均一混合しながら蒸発乾固させ、600℃で3時間焼成してペロブスカイト化合物( $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ )を得た。このペロブ

7

スカイト化合物の比表面積は $36.9 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

<SAPO-34の調製>水129.6gに、攪拌しながら細かく砕いたアルミニウムイソプロポキシド90.7gを少量ずつ加え、均一になるまで攪拌混合した。この混合液に、85%磷酸水溶液51.3gを滴下し、均一になるまで攪拌混合した後、さらに50%シリカゾル16.0g加え、十分に攪拌混合した。次いで、水酸化テトラエチルアンモニウム81.6gを加え、十分に攪拌混合した。この混合物を、オートクレーブに仕込み、200℃で24時間攪拌反応させた後、生成物を濾過分離し、さらに水洗、乾燥した後、500℃で3時間空气中で焼成してSAPO-34を得た。このSAPO-34は、Si、Al、Pをそれぞれ9.5、18.0、19.0重量%含有する組成のものであった。このようにして得たペロブスカイト化合物25gと、100gのSAPO-34との混合物に、水100gを加えてスラリーを得、次いで実施例1と同様のハニカムに塗布して触媒を担持させ、1.25mmピッチのハニカム形状の試作サンプル(A-7)を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.138gであった。

#### 実施例8

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を、各々101.05g、74.08g、135.83g、33.60gを秤量して混合し、実施例1と同様の方法にて、ペロブスカイト化合物( $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ )を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、 $21.6 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。このようにして得たペロブスカイト化合物30gと、住友化学社製のγ-アルミナ100gとの混合物に、水100g加えてスラリーを得、次いで実施例1と同様のハニカムに塗布して触媒を担持させ、1.25mmピッチのハニカム形状の試作サンプル(A-8)を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.098gであった。

#### 実施例9

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を、各々202.10g、28.41g、135.83g、28.19gを秤量して混合し、実施例1と同様の方法にて、ペロブスカイト化合物( $\text{La}_{0.4}\text{Zn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ )を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、 $17.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。このようにして得たペロブスカイト化合物30gと、住友化学社製のγ-アルミナ100gとの混合物に、水100g加えてスラリーを得、次いで実施例1と同様のハニカムに塗布して触媒を担持させ、1.25mmピッチのハニカム形状の試作サンプル(A-9)を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム

8

1cc当たり0.083gであった。

#### 実施例10

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を、各々202.10g、19.82g、135.83g、69.87gを秤量して混合し、実施例1と同様の方法にて、ペロブスカイト化合物( $\text{La}_{0.4}\text{Ag}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$ )を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、 $17.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。このようにして得たペロブスカイト化合物30gと、住友化学社製のγ-アルミナ100gとの混合物に、水100g加えてスラリーを得、次いで実施例1と同様のハニカムに塗布して触媒を担持させ、1.25mmピッチのハニカム形状の試作サンプル(A-10)を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.097gであった。

#### 実施例11

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ を、各々101.05g、74.08g、135.83g、27.79gを秤量して混合し、実施例1と同様の方法にて、ペロブスカイト化合物( $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$ )を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、 $20.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

<ALPO-5の調製>85%磷酸69.2gと水178gとの混合物に、擬ペーナイト粉末(アルミナ67%、酢酸9.5%を含むもの)45.8gを少量ずつ加え、均一になるまで攪拌混合した。この液に、トリプロピルアミン43.8gを加え、均一になるまで攪拌混合した。この混合物をオートクレーブに仕込み、150℃で70時間攪拌反応させた後、生成物を濾過分離し、水洗、乾燥した後、500℃で3時間空气中で焼成してALPO-5を得た。このALPO-5は、Al、Pをそれぞれ18.0、22.0重量%含有する組成のものであった。このようにして得たペロブスカイト化合物30gと、100gのALPO-5との混合物に、水100g加えてスラリーを得、次いで実施例1と同様のハニカムに塗布して触媒を担持させ、1.25mmピッチのハニカム形状の試作サンプル(A-11)を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.104gであった。

#### 実施例12

<ペロブスカイト化合物の調製> $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NbCl}_5$ (塩酸水溶液、Nbとして50g/l濃度の溶液)を、各々101.05g、74.08g、135.83g、216.81ml秤量して混合し、以下実施例1にして、ペロブスカイト化合物( $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ )を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、 $18.9 \text{ m}^2/\text{g}$ で

あった。

<MAPO-5の調製>酢酸第一マンガン4.9gと酢酸第二銅4.1gとを水129gに溶解した液に攪拌しながら細かく砕いたアルミニウムイソプロピキシド56.3gを少量ずつ加え、均一になるまで攪拌混合した。この液に、85%磷酸55.4g、ジエチルエタノールアミン56.3g、水55.5gの混合液を攪拌しながら少量ずつ加え、均一になるまで攪拌混合した。この液をオートクレーブに仕込み、200℃で25時間反応させた後、生成物を濾過分離し、水洗、乾燥した後、500℃で3時間空气中で焼成してMAPO-5を得た。このMAPO-5は、Al、P、Mn、Cuをそれぞれ19.0、19.0、2.8、4.4重量%含有する組成のものであった。このようにして得たペロブスカイト化合物25gと、100gのMAPO-5との混合物に、水100g加えてスラリーを得、次いで実施例1と同様のハニカムに塗布して触媒を担持させ、1.25mmピッチのハニカム形状の試作サンプル(A-12)を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.116gであった。

#### 実施例13

実施例1において、活性酸化チタンに代えて水酸化ジルコニウムを600℃で3時間焼成して得たZrO<sub>2</sub>（比表面積：148.3m<sup>2</sup>/g）を用いたこと以外は実施例1と同様にして試作サンプル(A-13)を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.139gであった。

#### 実施例14

<ペロブスカイト化合物の調製>La(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Co(AC)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>Oを、各々88.07g、10.76g、50.66g秤量し、500mlの水に溶かした。121g/lのNaOH水溶液を十分に攪拌しながら滴下して、液のpHを10とした。中和反応終了後、18時間攪拌を続け熱成を行った。その後、濾過、水洗、リバルブを、濾過水の導電率がリバルブ用水のそれとほぼ同じになるまで繰り返した後、濾過ケーキを120℃で18時間乾燥した。この乾燥物を粉砕し、この粉砕物にシュウ酸バナジル溶液(Vとして100g/l濃度の水溶液)25.90mlを加え充分混練した御蒸発乾固し、120℃で18時間乾燥し、次いで850℃で3時間焼成してペロブスカイト化合物(La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>V<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、12.8m<sup>2</sup>/gであった。〈シリカ-ジルコニアの調製〉

日産化学社製のシリカゾルO型(SiO<sub>2</sub>として20重量%濃度のもの)と塩化ジルコニウム(ZrCl<sub>4</sub>)を各々100.0g、97.20g秤量し攪拌しながら充分混合し、水にて総量を500mlとした。この液に、121g/lのNaOH水溶液を滴下し、pHを10と

した。中和反応終了後、18時間攪拌を続け、その後濾過、水洗、リバルブを繰り返して濾過ケーキを得、この濾過ケーキを120℃で18時間乾燥し、3時間焼成した。得られた焼成物の比表面積は、297m<sup>2</sup>/gであった。このようにして得られたペロブスカイト化合物30gと、上記焼成物100gとの混合物に、水100gを加え、遊星ミルにて30分間乾粉砕混合し、さらに水で粘度調製してウォッシュコート用スラリーを得た。このスラリーを1.25mmピッチのコージュライト社製のハニカムに塗布して触媒を担持させ、試作サンプル(A-14)を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.127gであった。

#### 実施例15

<ペロブスカイト化合物の調製>実施例14において、シュウ酸バナジル水溶液に代えてモリブデン酸アンモニウムのアンモニア性水溶液(MoO<sub>3</sub>として25g/l濃度の水溶液)260.22mlを加えたこと以外は実施例14と同様にしてペロブスカイト化合物(La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>Mo<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>)を得た。

<Zr-モルデナイトの調製>日本化学社製のNaモルデナイト(NM-100P)100gを硝酸ジルコニル水溶液(ZrO<sub>2</sub>として100g/l濃度のもの)に浸漬し攪拌しながら70℃に1時間保持し、NaをZrとイオン交換させた。濾過、水洗して得たゼオライトケーキを乾燥後650℃で4時間焼成した。このゼオライト(Zr-モルデナイト)のZrの含有量は、3.3重量%であり、また比表面積は391m<sup>2</sup>/gであった。このようにして得たペロブスカイト化合物30gと、Zr-モルデナイト100gとの混合物に、水を100g加え、遊星ミルにて30分間粉砕混合し、さらに水で粘度調製してウォッシュコート用スラリーを得た。このスラリーを1.25mmピッチのコージュライト社製のハニカムに塗布して触媒を担持させ、試作サンプル(A-15)を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.135gであった。

#### 実施例16

実施例14において、シュウ酸バナジル水溶液に代えてメタタングステン酸アンモニウム水溶液(WO<sub>3</sub>として50重量%の水溶液)23.58gを加えたこと以外は実施例14と同様にしてペロブスカイト化合物(La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>Mo<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、13.6m<sup>2</sup>/gであった。このようにして得たペロブスカイト化合物30gと、住友化学社製のγ-アルミナ(商品名「A-11」)100gとの混合物に、水を100g加え、遊星ミルにて30分間乾粉砕混合し、さらに水で粘度調製してウォッシュコート用スラリーを得た。このスラリーを1.25mmピッチのコージュライト社製のハニカムに塗布して触媒を担持させ、試作サンプル(A-16)を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc



当たり0.135gであった。

#### 実施例17

La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>・6H<sub>2</sub>Oを各々173.20g、126.98g、276.48g、25.90gを秤量し1000mlの水に溶かした。この水液に、121g/lのNaOH水溶液攪拌しながら滴下し、pHを10とした。加水分解反応終了後、18時間攪拌を続けた。以下実施例1と同様にして、ペロブスカイト化合物(La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>Co<sub>0.6</sub>Pt<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、27.6m<sup>2</sup>/gであった。このようにして得たペロブスカイト化合物30gと、住友化学社製のγ-アルミナ(商品名「A-11」)100gとの混合物に、水を100g加え、遊星ミルにて30分間粉碎混合し、さらに水で粘度調製してウォッシュコート用スラリーを得た。このスラリーを1.25mmピッチのコージュライト社製のハニカムに塗布して触媒を担持させ、試作サンプル(A-17)を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.123gであった。

#### 実施例18

実施例17において、H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>・6H<sub>2</sub>Oに代えてRh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・2H<sub>2</sub>Oを16.25gを用いたこと以外は実施例17と同様の方法にして、ペロブスカイト化合物(La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>Co<sub>0.6</sub>Rh<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、29.6m<sup>2</sup>/gであった。このようにして得たペロブスカイト化合物30gと、住友化学社製のγ-アルミナ(商品名「A-11」)100gとの混合物に、水を100g加え、遊星ミルにて30分間粉碎混合し、さらに水で粘度調製してウォッシュコート用スラリーを得た。このスラリーを1.25mmピッチのコージュライト社製のハニカムに塗布して触媒を担持させ、試作サンプル(A-18)を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.129gであった。

#### 実施例19

実施例17において、H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>・6H<sub>2</sub>Oに代えてPdCl<sub>2</sub>を8.67gを用いたこと以外は実施例17と同様にして、ペロブスカイト化合物(La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>Co<sub>0.6</sub>Pd<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、28.5m<sup>2</sup>/gであった。このようにして得たペロブスカイト化合物30gと、住友化学社製のγ-アルミナ(商品名「A-11」)100gとの混合物に、水を100g加え、遊星ミルにて30分間粉碎混合し、さらに水で粘度調製してウォッシュコート用スラリーを得た。このスラリーを1.25mmピッチのコージュライト社製のハニカムに塗布して触媒を担持させ、試作サンプル(A-19)を

得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.122gであった。

#### 実施例20

実施例17において、H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>・6H<sub>2</sub>Oに代えてRuCl<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>Oを16.15gを用いたこと以外は実施例17と同様にしてペロブスカイト化合物(La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>Co<sub>0.6</sub>Ru<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、25.3m<sup>2</sup>/gであった。このようにして得たペロブスカイト化合物30gと、住友化学社製のγ-アルミナ(商品名「A-11」)100gとの混合物に、水を100g加え、遊星ミルにて30分間粉碎混合し、さらに水で粘度調製してウォッシュコート用スラリーを得た。このスラリーを1.25mmピッチのコージュライト社製のハニカムに塗布して触媒を担持させ、試作サンプル(A-20)を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.129gであった。

#### 実施例21

実施例3において、ペロブスカイト化合物(LaCoO<sub>3</sub>)と、日本化学社製のH型モルデナイト(商品名「HM-23」)とを、各々1g、100g使用したこと以外は実施例3と同様にして、1.25mmピッチのハニカム形状の試作サンプル(A-21)を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.929gであった。

#### 実施例22

実施例3において、ペロブスカイト化合物(LaCoO<sub>3</sub>)と、日本化学社製のH型モルデナイト(商品名「HM-23」)とを、各々10g、100g使用したこと以外は実施例3と同様にして、1.25mmピッチのハニカム形状の試作サンプル(A-21)を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.948gであった。

#### 実施例23

実施例3において、ペロブスカイト化合物(LaCoO<sub>3</sub>)と、日本化学社製のH型モルデナイト(商品名「HM-23」)とを、各々50g、100g使用したこと以外は実施例3と同様にして、1.25mmピッチのハニカム形状の試作サンプル(A-23)を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.109gであった。

#### 実施例24

実施例3において、ペロブスカイト化合物(LaCoO<sub>3</sub>)と、日本化学社製のH型モルデナイト(商品名「HM-23」)とを、各々50g、100g使用したこと以外は実施例3と同様にして、1.25mmピッチのハニカム形状の試作サンプル(A-24)を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.122gであった。

#### 実施例25

13

組成式： $\text{Na}_x[(\text{AlO}_2)_x \cdot (\text{SiO}_2)_y] \cdot \text{ZH}_2\text{O}$ で表されるナトリウム型モルデナイトの市販品（日本モービル社製、商品名「ZSM-5」、 $Y/X=35$ ）100gを0.025モル/lの $\text{TiOSO}_4$ 水溶液1リットル中に浸漬し、充分に攪拌した。これをオートクレーブ中にて攪拌しながら100℃/時の昇温速度で昇温して125℃に1時間保持し、 $\text{TiOSO}_4$ を加水分解させて、NaをTiでイオン交換した後、ろ別、水洗してゼオライトのケーキを得た。次いで、このケーキを乾燥した後、650℃で4時間焼成してゼオラ

10 イトを得た。このゼオライト中のTiの含有量は $\text{TiO}_2$ として、2.4重量%であった。このようにして得たTi-ZSM-5をH型モルデナイトに代えて用いたこと以外は実施例3と同様にして、1.25mmピッチのハニカム形状の試作サンプル（A-25）を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.110gであった。

#### 比較例1

実施例1において、活性化チタンを使用せず、ペロブスカイト化合物（La...、Sr...、Co...、Mn

14

...、 $\text{O}_2$ ）だけを用いてウォッシュコート用スラリーを得、その他は実施例1と同様にして、1.25mmピッチのハニカム形状の比較サンプル（B-1）を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.132gであった。

#### （2）評価試験

上記サンプル（A-1）～（A-25）並びに比較サンプル（B-1）について、下記の試験条件でA/Fを14.0～40の範囲を変化させることにより窒素酸化物

COおよび $\text{C}_x\text{H}_x$ 含有ガスの浄化試験を行った。

#### （試験条件）

（1）ガス組成 NO 1000ppm

CO 1%

$\text{C}_x\text{H}_x$  1000ppm

$\text{CO}_2$  10%

A/F 14～40

（2）空間速度 10000 1/Hr

（3）反応温度 300℃、400℃、500

℃、又は600℃

結果を表1～表3に示す。

20



表 1

反応温度800℃

	A/F								
	14.6			20.0			40.0		
	NO	HC	CO	NO	HC	CO	NO	HC	CO
A-1	72	99	93	89	99	99	77	99	99
A-2	65	98	90	84	99	99	73	99	99
A-3	59	95	88	83	99	95	76	99	97
A-4	74	99	93	92	99	99	81	99	99
A-5	69	97	87	84	98	99	73	99	99
A-6	65	98	89	85	99	99	75	99	99
A-7	84	99	99	95	99	99	87	99	99
A-8	74	97	96	86	99	99	76	99	99
A-9	71	95	90	86	98	93	78	99	98
A-10	79	99	93	73	99	99	65	99	99
A-11	68	98	95	81	99	98	72	99	99
A-12	65	98	92	84	99	99	75	99	99
A-13	70	99	95	92	99	99	81	99	99

(表1つづき)

	14.6			20.0			40.0		
	NO	HC	CO	NO	HC	CO	NO	HC	CO
A-14	62	97	88	80	97	91	73	98	95
A-15	55	93	81	79	95	90	73	97	95
A-16	58	95	84	79	97	93	75	98	95
A-17	78	99	99	85	99	99	79	99	99
A-18	74	99	99	81	99	99	70	99	99
A-19	75	99	99	82	99	99	73	99	99
A-20	79	99	99	87	99	99	81	99	99
A-21	49	63	55	56	71	62	45	74	68
A-22	75	98	92	70	99	98	61	99	99
A-23	79	99	93	73	99	99	65	99	99
A-24	82	99	99	65	99	99	58	99	99
A-25	61	97	90	85	99	98	78	99	99
B-1	70	99	92	4	99	99	0	99	99

表 2

A/F=20における温度特性

触媒 A-4

300℃			400℃			500℃			600℃		
NO	HC	CO	NO	HC	CO	NO	HC	CO	NO	HC	CO
92	99	99	90	99	99	75	99	99	48	99	99

(11)

特開平5-76762

20

\*表1～表2より、本発明に係る触媒〔試作サンプル(A-1)～(A-25)〕は、いずれも窒素酸化物、CO及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の浄化率が高いのに対して、比較触媒〔比較サンプル(B-1)および(B-2)〕は、総じてその浄化率が低い事がわかる。

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明に係る三元触媒は、広いA/Fの範囲において排ガス中の窒素酸化物CO、および炭化水素を効率良く浄化することができるなど、本発明は優れた特有の効果を奏する。

10

20

30

\*40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>3</sup>

B01J 23/80  
23/85  
23/89  
29/04  
29/18

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 8017-4G  
A 8017-4G  
A 8017-4G  
A 6750-4G  
A 6750-4G

(12)

特開平5-76762

29/28

A 6750-4G